

## 사면체 및 사각형 $[M(II)N_2S_2]$ 형태 착물의 쌍극자 모멘트의 계산 $[M(II) = Ni(II), Co(II), Cu(II)$ 또는 $Zn(II)]$

安商雲\*

호주 New South Wales 대학교 물리화학과

\*전북대학교 문리과대학 화학과

(1978. 7. 15 접수)

## Caulation of the Dipole Moments for Tetrahedral and Square Planar $[M(II)N_2S_2]$ Type Complexes $[M(II) = Ni(II), Co(II), Cu(II)$ or $Zn(II)]$

Sangwoon Ahn

Department of Physical Chemistry, University of New South Wales, Australia

\*Department of Chemistry, Jeonbug National University, Jeonju, Korea

(Received July 15, 1978)

**요약.** 사각형 및 사면체  $[M(II)N_2S_2]$  형태 착물의 쌍극자모멘트를 spherical harmonics의 전개 방법에 의하여 계산하였다  $[M(II) = Ni(II), Co(II), Cu(II)$  또는  $Zn(II)]$ .

이들 착물에 대한 쌍극자모멘트의 계산치가 실험치 범위안에 들었다. 계산한 쌍극자모멘트와 자기적 성질을 기초로하여 벤젠용액에서 이들 착물에 대한 가능한 구조를 고찰하였다.

**ABSTRACT.** The dipole moments for square planar and tetrahedral  $[M(II)N_2S_2]$  type complexes are calculated, using the expansion method for spherical harmonics  $[M(II) = Co(II), Ni(II), Cu(II)$  or  $Zn(II)]$ .

The calculated values of the dipole moments for these complexes are in the range of the experimental values. The possible structures for these complexes in benzene solution are discussed on the basis of the calculated dipole moments and the the magnetic properties.

### 1. 서 론

진보에서 팔면체  $[Co(II)N_3O_3]$  형태 착물과 사면체  $[M(II)N_2O_2]$  및 사각형  $[M(II)N_2O_2]$  형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하였고 비활성용매속에서 계산한 쌍극자모멘트를 기초로하여  $[M(II)N_2O_2]$  형태 착물은 cis형 팔면체구조를 가졌으며  $[M(II)N_2O_2]$  형태 착물은 Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II) 이온에 결합한 리간드에 따

라 사면체 또는 사각형 배치를 하고 있음을 밝혔다<sup>1</sup>.

벤젠 및 클로로포름용액에서  $[Cu(II)N_2S_2]$ ,<sup>2</sup>  $[Ni(II)N_2S_2]$ ,<sup>3,4</sup>  $[Zn(II)N_2S_2]$ ,<sup>4,5</sup> 및  $[Co(II)N_2S_2]$  형태<sup>6</sup> 착물의 쌍극자모멘트가 측정되었으며 실험적으로 측정값을 기초로 하여 용액에서 이들 착물의 기하학적인 구조를 설명하였다.

본 연구에서는 사면체 및 사각형  $[M(II)N_2S_2]$  형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하였고 계산한

쌍극자모멘트값을 실험치와 비교하였으며 비활 용매인 벤젠용액에서 이들 착물의 기하학적인 구조를 설명하였다.

이미 보고한 것 처럼<sup>1,8</sup>  $[M(II)N_2S_2]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하기 위하여 쌍극자모멘트를 쌍극자모멘트의 핵분과 전자분 (electronic part of the dipole moment)으로 나누어 생각하였고 금속이온을 중심으로 리간드가 대칭인 배치를 하였기 때문에 쌍극자모멘트의 핵분은 상쇄되며 금속이온과 직접 결합한 리간드원자의 원자궤도함수만이  $[M(II)N_2S_2]$ 형태 착물의 분자궤도함수를 형성하는데 크게 참여한다고 가정하였다.

본 연구에서 Bedon<sup>9</sup>등의 보고에 따라  $M(II)-N$  및  $M(II)-S$ 의 결합길이는 금속원자와 질소 및 황원자의 공유결합 반지름의 합으로 택하였으며 쌍극자모멘트의 행렬요소 및 overlap integral은 harmonics의 전개방법에 의하여 계산하였다.<sup>10,11</sup>

## 2. 사각형 $[M(II)N_2S_2]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산

$M(II)N_2S_2$ 형태의 착물은 약간 일그러진 사각형구조를 가지나 이들은  $D_{4h}$  점군에 속하며 리간드의 Single basis set 원자궤도함수가 리간드궤도함수 형성에 참여 한다고 가정하면 리간드의  $\sigma$ 결합 SALC(symmetry adopted linear combination)은 다음이 된다.

$$A_{1g} = \frac{1}{2} [2p_x^1 + C3p_x^2 + C3p_x^3 + 2p_x^4] \quad (1)$$

$$B_{1g} = \frac{1}{2} [2p_x^1 - C3p_x^2 + C3p_x^3 - 2p_x^4] \quad (2)$$

$$E_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_x^1 - C3p_x^3] \quad (3)$$

$$E_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [C2p_x^2 - 2p_x^4] \quad (4)$$

여기에서  $C$ 는 리간드의 궤도함수에 질소와 황원자의 참여하는 크기의 차를 기술하기 위하여 다음과 같이 정의한 계수이다.<sup>13</sup>

$$C = \frac{\text{황원자의 전기음성도}}{\text{질소원자의 전기음성도}} = 0.7948^{17} \\ = 0.833^{18} \quad (5)$$

그런데  $D_{4h}$  점군의 궤도함수변환법에 의하면 중심에 위치하고 있는 금속원자의  $4s$ 와  $3d_x^2$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  및  $4p_x$ ,  $4p_y$  원자궤도함수는  $D_{4h}$  점군의 대칭연산에 의하여 각각  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  그리고  $E_x$ ,  $E_y$  representation으로 변환된다.<sup>12</sup>

따라서 대칭연산에 의하여 같은 변환성질 (transformation property)을 갖는 리간드의 궤도함수와 금속원자의 원자궤도함수를 일차 결합하여 사면체  $[M(II)N_2S_2]$ 형태 착물의  $\sigma$ 결합 분자궤도함수를 얻었다.

$$\phi_\sigma(A_{1g}) = N_1 [C_M / \sqrt{2} [4s + 3d_x^2] \\ + (1 - C_M^2)^{1/2} A_{1g}] \quad (6)$$

$$\phi_\sigma(B_{1g}) = N_2 [C_M (3d_{x^2-y^2}) + (1 - C_M^2)^{1/2} B_{1g}] \quad (7)$$

$$\phi_\sigma(E_x) = E_3 [C_M (4p_x) + (1 - C_M^2)^{1/2} E_x] \quad (8)$$

$$\phi_\sigma(E_y) = N_3 [C_M (4p_y) + (1 - C_M^2)^{1/2} E_y] \quad (9)$$

$$\phi_\sigma^*(A_{1g}) = N_1^* \{ (1 - C_M^2)^{1/2} (3d_x^2) - \\ C_M A_{1g} \} \quad (10)$$

$$\phi_\sigma^*(B_{1g}) = N_2^* \{ (1 - C_M^2)^{1/2} (3d_{x^2-y^2}) - \\ C_M B_{1g} \} \quad (11)$$

여기에서  $N_i$ 는 분자궤도함수의 규격화상수이며 리간드사이의 상호작용을 무시하고 Ballhausen 및 Bedon<sup>15</sup>등의 좌표변환법을 사용하여 다음 식으로부터 계산하였다.

$$N_1 = \left\{ C_M^2 + \sqrt{2} C_M (1 - C_M^2)^{1/2} [\langle 4s | A_{1g} \rangle \\ + \langle 3d_x^2 | A_{1g} \rangle] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2) \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$N_2 = \left\{ C_M^2 + \sqrt{3} C_M (1 - C_M^2)^{1/2} \langle 3d_{x^2-y^2} | B_{1g} \rangle \\ + \frac{1}{2} (C_M^2) (1 + C^2) \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$N_3 = \left\{ C_M^2 + 2C_M (1 - C_M^2)^{1/2} \langle 4p_x | E_x \rangle \\ + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2) \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (14)$$

$$N_1^* = \left\{ (1 - C_M^2) - 2C_M (1 - C_M^2)^{1/2} \langle 3d_x^2 | A_{1g} \rangle \\ + \frac{1}{2} (C_M^2 C + C^2) \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (15)$$

$$N_2^* = \left\{ (1 - C_M^2) - \sqrt{3} C_M (1 - C_M^2)^{1/2} \\ \langle 3d_{x^2-y^2} | B_{1g} \rangle + \frac{1}{2} C_M^2 (1 + C^2) \right\}^{1/2} \quad (16)$$

앞에 기술한  $\sigma$  결합 분자궤도함수를 사용하면 사각형 착물의 쌍극자모멘트행렬요소의 일반식은 다음과 같다.

$$\langle \phi_{\sigma}(A_{1g}) | x | \phi_{\sigma}(A_{1g}) \rangle = N_1^2 \left\{ \sqrt{2} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \right. \quad (18)$$

$$\left. \left[ \langle 4s | x | A_{1g} \rangle + \langle 3d_{z^2} | x | A_{1g} \rangle \right] + \frac{1}{4} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\}$$

(17)

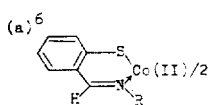
$$\langle \phi_{\sigma}(B_{1g}) | x | \phi_{\sigma}(B_{1g}) \rangle = N_2^2 \left\{ 2 C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \right. \\ \left. \langle 3d_{x^2-y^2} | x | A_{1g} \rangle + \frac{1}{4} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\}$$

$$\langle \phi_{\sigma}(E_x) | x | \phi_{\sigma}(E_x) \rangle = N_3^2 \left\{ 2 C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \right.$$

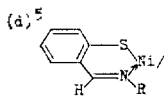
$$\left. \langle 4p_x | x | E_x \rangle + \frac{1}{4} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\} \quad (19)$$

Table 1. The calculated dipole moments for square planar and tetrahedral [M(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] type complexes.

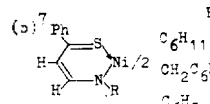
Complex	R	R'	Square planar		Tetrahedral $\mu$	C	Expl. value
			$\mu_x$	$\mu$			
[Co(II)N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ]	1.91	2.18	3.316	4.689	5.361	0.7948	3.93~6.82 <sup>a</sup>
[Ni(II)N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ]	1.90	2.17	2.240	5.225 3.168	5.895 4.444	0.7948 0.8333	3.27~5.11 <sup>b</sup>
[Cu(II)N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ]	1.92	2.19	—	—	4.506	0.8333	3.42~5.07 <sup>c</sup> 3.42~6.05 <sup>d</sup>
[Zn(II)N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ]	1.99	2.27	4.332	6.126	5.941	0.7948	5.93~6.81 <sup>e</sup> 3.42~7.83 <sup>f</sup> 4.50 <sup>g</sup>



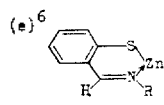
R	$\mu$
CH <sub>3</sub>	5.15
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5.57
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	6.82
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5.15
2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.42
2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	3.93
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.28



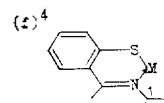
R	$\mu$
CH <sub>3</sub>	3.42
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5.77
iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4.93
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	6.05



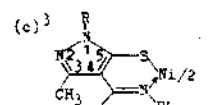
R	$\mu$	R	$\mu$
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3.27	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.51
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.72	3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.59
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.41	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.74
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4.23	2-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.85
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4.45	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.58
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.11	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.04



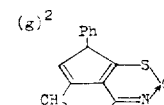
R	$\mu$
CH <sub>3</sub>	5.93
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	6.17
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	6.81



M	R	$\mu$
M=Ni	H	6.87
	2-CH <sub>3</sub>	5.00
	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.42
	3-CH <sub>3</sub>	7.21
M=Zn	2-OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	7.93
	4-OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	7.01
	4-CH <sub>3</sub>	7.27
	H	6.23
	2-CH <sub>3</sub>	6.27
	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5.42
	4-CH <sub>3</sub>	6.27
	1-OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	6.15



R	R'	$\mu$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.07
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.92
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.42
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4.57
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4.82
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.42
CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.95



R	$\mu$
CH <sub>3</sub>	4.50

$$\langle \phi_{\sigma}^*(A_{1g}) | x | \phi_{\sigma}^*(A_{1g}) \rangle = N_1^{*2} \left\{ -2C_M(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \langle 3d_{xz} | x | A_{1g} \rangle + \frac{1}{4} C_M^2 [R - C^2 R'] \right\} \quad (20)$$

$$\langle \phi_{\sigma}^*(B_{1g}) | x | \phi_{\sigma}^*(B_{1g}) \rangle = N_2^{*2} \left\{ -2C_M(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \langle 3d_{x^2-y^2} | x | B_{1g} \rangle + \frac{1}{4} C_M^2 [R - C^2 R'] \right\} \quad (21)$$

사각형 착물의 좌표변환법을<sup>8</sup> 사각형 착물의 쌍극자모멘트행렬요소의 일반식에 적용하여 사각형  $[\text{Co(II)N}_2\text{S}_2]$ ,  $[\text{Ni(II)N}_2\text{S}_2]$ ,  $[\text{Cu(II)N}_2\text{S}_2]$  그리고  $[\text{Zn(II)N}_2\text{S}_2]$  형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하여 그 값을 Table 1에 나타내었다.

### 3. 사면체 $[\text{M(II)N}_2\text{S}_2]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산

사면체  $[\text{N(II)N}_2\text{S}_2]$  형태 착물의 basis function으로 리간드의 single basis set 원자궤도함수 ( $2p_x$  또는  $3p_x$ )를 택하면  $T$  점군에 속하는 리간드의 single basis set 원자궤도함수의 SALC는 다음과 같다.

$$A = \frac{1}{2} [2p_x^1 + 2p_x^2 + C3p_x^3 + C3p_x^4] \quad (22)$$

$$T(1) = \frac{1}{2} [2p_x^1 - 2p_x^2 + C3p_x^3 - C3p_x^4] \quad (23)$$

$$T(2) = \frac{1}{2} [2p_x^1 + 2p_x^2 - C3p_x^3 - C3p_x^4] \quad (24)$$

$$T(3) = \frac{1}{2} [2p_x^1 - 2p_x^2 - C3p_x^3 + C3p_x^4] \quad (25)$$

주어진 금속이온의  $4s$  및  $3d$  원자궤도함수가  $T$  점군의 대칭연산에 대하여 동일한 변환을 하는 리간드의 irreducible representation (SALC) 과 일치결합하여 사면체  $[\text{M(II)N}_2\text{S}_2]$  형태 착물의 분자궤도함수를 얻었다.

$$\phi_{\sigma}(A) = N_1 \{ C_M(4s) + (1 - C_M^2)^{1/2} A \} \quad (26)$$

$$\phi_1(T) = N_2 \{ C_M(3d_{yz}) + (1 - C_M^2)^{1/2} T(1) \} \quad (27)$$

$$\phi_2(T) = N_2 \{ C_M(3d_{xz}) + (1 - C_M^2)^{1/2} T(2) \} \quad (28)$$

$$\phi_3(T) = N_2 \{ C_M(3d_{xy}) + (1 - C_M^2)^{1/2} T(3) \} \quad (29)$$

$$\phi_1^*(T) N_2^{*2} \left\{ (1 - C_M^2)^{1/2} (3d_{yz}) - \frac{1}{2} C_M T(1) \right\} \quad (3)$$

$$\phi_2^*(T) = N_2^{*2} \left\{ (1 - C_M^2)^{1/2} (3d_{xz}) - \frac{1}{2} C_M T(2) \right\} \quad (31)$$

$$\phi_3^*(T) = N_2^{*2} \left\{ (1 - C_M^2)^{1/2} (3d_{xy}) - C_M T(3) \right\} \quad (32)$$

여기에서  $N_i$ 는 규격화상수이며 사면체 착물에 대한 Ballhausen의 좌표변환법<sup>14</sup>을 사용하여 유도한 다음 식으로 부터 계산하였다.

$$N_1 = \left\{ C_M^2 + 2C_M(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \langle 4s | A \rangle + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2) \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$N_2 = \left\{ C_M^2 + \left( \frac{2}{3} \right) C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \langle 3d_x^2 | T(1) \rangle + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2) \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$N_2^{*2} = \left\{ (1 - C_M^2) - \left( \frac{2}{3} \right) C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \langle 3d_x^2 | T(1) \rangle + \frac{1}{2} C_M^2 (1 + C^2) \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

이상의 분자궤도함수를 사용하여 사면체  $[\text{M(II)N}_2\text{S}_2]$  형태 착물에 대한 쌍극자모멘트행렬요소의 일반식을 유도하였다.

$$\langle \phi_{\sigma}(A) | y | \phi_{\sigma}(A) \rangle = N_1^2 \{ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} \langle 4s | y | A \rangle + (1 - C_M^2) \langle A | y | A \rangle \} \quad (33)$$

$$\langle \phi_1(T) | y | \phi_1(T) \rangle = N_2^2 \{ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} \langle 3d_{yz} | y | T(1) \rangle + (1 - C_M^2) \langle T(1) | y | T(1) \rangle \} \quad (34)$$

$$\langle \phi_2(T) | y | \phi_2(T) \rangle = N_2^2 \{ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} \langle 3d_{xz} | y | T(2) \rangle + (1 - C_M^2) \langle T(2) | y | T(2) \rangle \} \quad (35)$$

$$\langle \phi_3(T) | y | \phi_3(T) \rangle = N_2^2 \{ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} \langle 3d_{xy} | y | T(3) \rangle + (1 - C_M^2) \langle T(3) | y | T(3) \rangle \} \quad (36)$$

$$\langle \phi_1^*(T) | y | \phi_1^*(T) \rangle = N_2^{*2} \{ -2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} \langle 3d_{yz} | y | T(1) \rangle + C_M^2 \langle T(1) | y | T(1) \rangle \} \quad (37)$$

$$\langle \phi_2^*(T) | y | \phi_2^*(T) \rangle = N_2^{*2} \{ -2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} \langle 3d_{xz} | y | T(2) \rangle + C_M^2 \langle T(2) | y | T(2) \rangle \} \quad (38)$$

$$\langle \phi_3^*(T) | y | \phi_3^*(T) \rangle = N_2^2 \{-C_M(1-C_M) \\ + \frac{1}{2} \langle 3d_{xy} | y | T(3) \rangle + C_M^2 \langle T(3) | y | T(3) \rangle\} \quad (39)$$

이상의 쌍극자모멘트행렬요소의 일반식에 사면체착물의 좌표변환법을 적용하여 사면체 [M(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하여 Table 1에 나타내었다.

#### 4. 결과 및 고찰

Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II) 이온은 각각 3d<sup>7</sup>, 3d<sup>8</sup>, 3d<sup>9</sup> 및 3d<sup>10</sup> 전자배치를 하고 있다. 따라서 사면체 및 사각형착물의 에너지준위도 표에 의하여<sup>10</sup> [M(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]형태의 착물이 사각형 구조를 가진다면 Co(II)와 Cu(II)착물은 상자성 그리고 Ni(II)와 Zn(II)의 착물은 반자성을 나타내야하며 사면체구조를 가진다고 가정하면 반결합 T\* 분자궤도함수가 세겹축퇴되어 있으므로 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)의 착물은 상자성 그리고 Zn(II)의 착물은 반자성을 나타내야한다 Table 1에 나타난 것 처럼 cis 사각형 [M(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치가 Co(II) 및 Ni(II) 착물의 경우 사면체 [M(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치보다 약간 작은 값을 갖는 반면 Zn(II) 착물에서는 오히려 cis 사각형착물의 계산치가 사면체 착물의 쌍극자모멘트의 계산치보다 약간 큰 값을 가졌다. [Co(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]형태의 착물에 있어서 사면체 착물에 대한 쌍극자모멘트의 계산치가 사각형착물의 쌍극자모멘트의 계산치보다 실험치에 가까우며 사면체착물의 경우 급속원자의 3d궤도함수의 3개의 전자가 삼겹축퇴된 T\* 에너지준위를 채우므로 큰스핀을 (high spin) 가져야된다. 실제로 고체상에서 [Co(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]형태 착물이 큰스핀 (μ<sub>H</sub>=3.87~4.58μ<sub>B</sub>)을 가졌음이 보고되었으므로 [Co(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]형태 착물은 사면체 배치를 하고 있다고 생각된다.<sup>6</sup>

그러나 4-(aminoethylene)-2-pyrazoline-5-thiones의 Ni(II) 착물<sup>3</sup>은 상자성을 가지기 때문에 이들은 사면체구조를 가졌다고 생각된다.<sup>6</sup> Table 1에 나타난 것처럼 [Cu(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]형태 착

물의 쌍극자모멘트의 계산치가 실험치와 일치하며 Garmovskii등이 보고한 것 처럼 벤젠용액에서 이들은 사면체구조를 가졌다고 생각된다. 사각형 [Zn(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치가 사면체착물의 쌍극자모멘트의 계산치보다 실험치에 더 가까우므로 등 Minkina<sup>4,5</sup>이 보고한 것 처럼 벤젠용액에서 사각형배치를 하고 있다고 생각되며 이들 착물의 자기적성질도 Minkina<sup>4,5</sup> 등의 보고와 일치한다.

#### 감 사

본 연구의 일부는 University of New South Wales의 물리화학과에서 행하여 졌으며 본 연구를 수행하게 하여준 물리화학과장 R. M. Golding 교수에 사의를 포함한다.

#### REFERENCES

1. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 295 (1978).
2. A. D. Garmovskii, V. P. Kurbatov, B. A. Porai-koshits, O. A. Osipov, I. Ya. Kvitko, L. S. Minkina, E. M. Sof'ina and A. F. Soloshko Doroshenko, *Zh. Obs. Khim.*, **40**, 2338 (1970).
3. O. A. Osipov, L. S. Minkina, A. D. Garmovskii, I. Ya. Kvitko, V. P. Kurbatov and E. M. Sof'ina, *Zh. Obs. Khim.*, **42**, 926 (1972).
4. L. S. Minkina, V. P. Kurbatov, O. A. Osipov, V. I. Minkin and L. E. Nivozhkin, *Russian J. Inorg. Chem.*, **16**, 571 (1971).
5. L. S. Minkina, V. P. Kurbatov, O. A. Osipov, *Russian J. Inorg. Chem.*, **17**, 1573 (1972).
6. A. P. Panina, V. P. Kurbatov, T. V. Lin'kova and S. V. Bazhko, *Zh. Obs. Khim.*, **44**, 614 (1974).
7. L. S. Minkina, V. P. Lin'kova, V. P. Kurbatov and O. A. Osipov, *Zh. Obs. Khim.*, **43**, 1819 (1973).
8. S. Ahn, *Prog. Chem. Ind.*, **17**, 404 (1977).
9. H. D. Bedon, S. M. Horner and S. Y. Tyree, Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 674 (1964).
10. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 117 (1978).
11. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 229 (1978).
12. F. A. Cotton, "Chemical Application of Group

- Theory", P. 217, McGraw-Hill, 1971.
13. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, in press,
  14. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", P. 110, McGraw-Hill, 1964.
  15. Reference 12, P. 228.
  16. C. J. Ballhausen and A. D. Liehr, *J. Mol. Spect.*, 2, 432 (1958).
  17. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", P. 103, Interscience, 1966.
  18. "Table of periodic properties of the Elements", Sargent-Welch Co. 1968.